

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月23日

出願番号

Application Number:

特願2002-214210

[ ST.10/C ]:

[JP2002-214210]

出願人

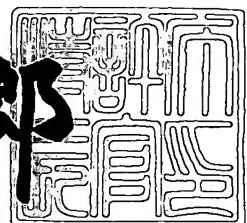
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2003年 5月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3037547

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03646

【提出日】 平成14年 7月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 山本 誠一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 热現像感光材料、およびそれに用いられる感光性ハロゲン化銀の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀がイリジウムとイリジウム以外の周期律表第3族から第10族までの金属を含有し、粒子内の全イリジウム量の90%以上を粒子の50%以内のコアに含有する事を特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】前記イリジウム以外の第3族から第10族までの金属がルテニウム、鉄、オスミウム、銅、コバルト、白金、亜鉛、およびロジウムより選ばれる金属であることを特徴とする請求項1記載の熱現像感光材料。

【請求項3】前記イリジウム以外の第3族から第10族までの金属が、鉄またはルテニウムであることを特徴とする請求項1～2に記載の熱現像感光材料。

【請求項4】前記感光性ハロゲン化銀が平均粒子サイズが50nm以下10nm以上であることを特徴とする請求項1～3に記載の熱現像感光材料。

【請求項5】支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料に用いられる該感光性ハロゲン化銀の製造方法において、該感光性ハロゲン化銀がイリジウムとイリジウム以外の第3族から第10族までの金属を含有し、全イリジウム量の90%以上が全硝酸銀の30%が添加されるまでの間に添加されることを特徴とする感光性ハロゲン化銀の製造方法。

【請求項6】前記イリジウム以外の第3族から第10族までの金属がルテニウム、鉄、オスミウム、およびロジウムより選ばれる金属であることを特徴とする請求項5に記載の感光性ハロゲン化銀の製造方法。

【請求項7】前記感光性ハロゲン化銀が平均粒子サイズが50nm以下10nm以上であることを特徴とする請求項5～6に記載の感光性ハロゲン化銀の製造方法。

【請求項8】イリジウム化合物およびその溶液をハロゲン化銀の反応容器に

直接添加することを特徴とする請求項5～7に記載の感光性ハロゲン化銀の製造方法。

【請求項9】イリジウム以外の金属の化合物およびその溶液をハロゲン化銀の反応容器に直接添加することを特徴とする請求項5～8に記載の感光性ハロゲン化銀の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料およびそれに用いられる感光性ハロゲン化銀の製造方法に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

##### 【0003】

医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

##### 【0004】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号、同3457075号の各明細書およびB.シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イ

メージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V.ウォールワース(Walworth)、A.シェップ(Shepp) 編集、第2頁、1996年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温(例えば80°C以上)に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許2910377号、特公昭43-4924号をはじめとする多くの文献に開示されている。そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージヤーFM-DP Lが発売された。

#### 【0005】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため現像処理後も感光性ハロゲン化銀や還元剤が残存するため、画像保存性、特に室内光などに長期間さらされた時に未黒化部分が徐々に黒化してくる(本発明では”プリントアウト”と称する)のが大きな問題であった。このプリントアウトを改良する手段としてハロゲンプレカーサー化合物の利用やその他の現像停止剤の使用などが提案されているが画像形成自体も阻害する弊害を有しているために十分な効果を得ることができない。また、有機銀塩をコンバージョンすることによって形成したAgIを利用する方法がUS-6143488、EP0922995に開示されている。しかしながらこの方法では十分な感度を得ることが出来ず現実のシステムを組むことは困難であった。その他、AgIを利用した感材としてはW097-48014、W048015、US-6165705、特開平8-297345、特許第2785129等に記載があるが、いずれも十分な感度・かぶりレベルを達成できず、実用に耐えるものではなかった。

#### 【0006】

熱現像感光材料に用いられる感光性ハロゲン化銀乳剤として、重金属をドープすることで感度を向上させることは良く知られている。例えば、特開2001-42471

号にはハロゲン化銀粒子内に周期律表第6族から第10族までの遷移金属をドープすることが記載されている。これらのドープ金属の粒子内の分布は内部より表面または表面近傍に多く分布するか、あるいは粒子内に均一に分布することが好ましく、高感度に寄与することが記載されている。

特願平11-220298号には、イリジウム金属錯体の高含量相をハロゲン化銀粒子の表面相に有する感光性ハロゲン化銀乳剤が開示されている。効果として高感度が得られる。

これらの重金属ドープ方法は、いずれもハロゲン化銀粒子表面に重金属をドープし、高照度露光感度を向上することが記載されている。熱現像感光材料に特有のプリントアウトの問題については何ら言及されておらず、当時、重金属のドープの粒子内分布の関与の認識が全く無かったものと推測される。

#### 【0007】

一方、特開2000-66325号には、イリジウム系ドーパントとイリジウム以外の遷移金属ドーパントをハロゲン化銀粒子の互いに異なる領域にドープする方法が開示され、それによって高感度、特に高照度露光時の感度を高める効果が説明されている。ここに開示されているのは、イリジウム系ドーパントはハロゲン化銀粒子の中心から50-55%の領域に、 $6 \times 10^{-6}$ モル／モルAg量 ドーピングされ、イリジウム以外の金属は、中心から65-70%の領域に、 $4 \times 10^{-5}$ モル／モルAg量 ドーピングされている。また、用途として、2層以上のハロゲン化銀乳剤層を有する多色カラー感光材料が適することが記載され、熱現像感光材料については全く触れられていない。従って、熱現像感光材料の特有の問題であるプリントアウトの認識は全く無かったと判断される。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、十分な感度と高い画像濃度を有し、プリンアウトの良好な熱現像感光材料を提供する事にある。また、もう一つの目的は、熱現像感光材料に用いられる感光性ハロゲン化銀の製造方法に関するものである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の熱現像感光材料と製造方法によって達成された。

- (1) 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀がイリジウムとイリジウム以外の周期律表第3族から第10族までの金属を含有し、粒子内の全イリジウム量の90%以上を粒子の50%以内のコアに含有する事を特徴とする熱現像感光材料。
- (2) 前記イリジウム以外の第3族から第10族までの金属がルテニウム、鉄、オスミウム、銅、コバルト、白金、亜鉛、およびロジウムより選ばれる金属であることを特徴とする(1)に記載の熱現像感光材料。
- (3) 前記イリジウム以外の第3族から第10族までの金属が、鉄またはルテニウムであることを特徴とする(1)～(2)に記載の熱現像感光材料。
- (4) 前記感光性ハロゲン化銀が平均粒子サイズが50nm以下10nm以上であることを特徴とする(1)～(3)に記載の熱現像感光材料。
- (5) 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料に用いられる該感光性ハロゲン化銀の製造方法において、該感光性ハロゲン化銀がイリジウムとイリジウム以外の第3族から第10族までの金属を含有し、全イリジウム量の90%以上が全硝酸銀の30%が添加されるまでの間に添加されることを特徴とする感光性ハロゲン化銀の製造方法。
- (6) 前記イリジウム以外の第3族から第10族までの金属がルテニウム、鉄、オスミウム、およびロジウムより選ばれる金属であることを特徴とする(5)に記載の感光性ハロゲン化銀の製造方法。
- (7) 前記感光性ハロゲン化銀が平均粒子サイズが50nm以下10nm以上であることを特徴とする(5)～(6)に記載の感光性ハロゲン化銀の製造方法。
- (8) イリジウム化合物およびその溶液をハロゲン化銀の反応容器に直接添加することを特徴とする(5)～(7)に記載の感光性ハロゲン化銀の製造方法。
- (9) イリジウム以外の金属の化合物およびその溶液をハロゲン化銀の反応容器に直接添加することを特徴とする(5)～(8)に記載の感光性ハロゲン化銀の製造方法。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。また、画像形成層の上に表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。

画像形成層、表面保護層、バック層、およびバック保護層などは、それぞれ単層でも複数の層より構成されても良い。

これらの各層の構成、およびその好ましい成分について詳しく説明する。

## 【0011】

## 1. 画像形成層

## 1-1. 感光性ハロゲン化銀

## 1) ハロゲン化銀組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀を用いることができる。その中でも臭化銀、およびヨウ臭化銀が好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀、臭化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀やヨウ化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

## 【0012】

## 2) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより

感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また  
 、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法  
 、特開平11-352627、特開2000-347335号記載の方法も好ましい。

## 【0013】

## 3) 粒子サイズ

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

## 【0014】

## 4) 形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tan; J.Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

## 【0015】

## 5) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀は、第一のドーピング金属としてイリジウム、第二のドーピング金属としてイリジウム以外の周期律表第3族から第10族までの金属を含有する。

## 【0016】

## 5-1) イリジウム

イリジウムは、イリジウムを中心金属とする金属錯体をハロゲン化銀粒子形成

の適当な段階で加えてハロゲン化銀結晶の中に取り込むか、あるいはイリジウムイオンをドープした微粒子をハロゲン化銀粒子の形成の途中段階、あるいは粒子形成の後に混合して微粒子よりハロゲン化銀結晶にイリジウムイオンを移行させる方法でドープすることができる。

## 【0017】

イリジウムを中心金属とする金属錯体としては、3価または4価のイリジウム錯体であり、例えば、ヘキサクロロイリジウム(III)錯塩、ヘキサクロロイリジウム(IV)錯塩、ヘキサブロモイリジウム(III)錯塩、ヘキサブロモイリジウム(IV)錯塩、ヘキサヨードイリジウム(III)錯塩、ヘキサヨードイリジウム(IV)錯塩、アクアペンタクロロイリジウム(III)錯塩、アクアペンタクロロイリジウム(IV)錯塩、アクアペンタブロモイリジウム(III)錯塩、アクアペンタブロモイリジウム(IV)錯塩、アクアペンタヨードイリジウム(III)錯塩、アクアペンタヨードイリジウム(IV)錯塩、ジアクアテトラクロロイリジウム(III)錯塩、ジアクアテトラクロロイリジウム(IV)錯塩、ジアクアテトラブロモイリジウム(IV)錯塩、ジアクアテトラブロモイリジウム(III)錯塩、ジアクアテトラヨードイリジウム(III)錯塩、ジアクアテトラヨードイリジウム(IV)錯塩、トリアクアトリクロロイリジウム(III)錯塩、トリアクアトリクロロイリジウム(IV)錯塩、トリアクアトリブロモイリジウム(III)錯塩、トリアクアトリブロモイリジウム(IV)錯塩、トリアクアトリヨードイリジウム(III)錯塩、トリアクアトリヨードイリジウム(IV)錯塩、ヘキサンミンイリジウム(III)錯塩、およびヘキサンミンイリジウム(IV)錯塩をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0018】

本発明では、ハロゲン化銀粒子の50%のコアに粒子中の全イリジウム量の90%以上を含有する。本発明では、「50%のコア」は、粒子のハロゲン化銀の総モル数の内の50%に相当するコア部分を意味する。

好ましくは、40%のコア、より好ましくは、30%のコアに粒子中の全イリジウム量の90%以上を含有するのが良い。

## 【0019】

コア部にイリジウムをドープする方法としては、ハロゲン化銀の粒子形成前に反応容器に直接添加するか、粒子形成終了前に反応容器に添加する方法がある。また、ハロゲン溶液がハロゲン化銀のコア部とシェル部を形成する分と2つ以上に分割されており、イリジウム化合物がコア部を形成するハロゲン溶液に予め添加されており、ハロゲン溶液と共に反応容器に添加される方法などがある。

## 【0020】

イリジウムのドープ量は、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-8}$ モル～ $1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^{-6}$ モル～ $1 \times 10^{-2}$ モルであり、さらに好ましくは、 $1 \times 10^{-5}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モルである。

## 【0021】

## 5-2) イリジウム以外の周期律表第3族から第10族までの金属

イリジウム以外の周期律表第3族から第10族までの金属としては、Cr, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Au, Zn, Cd, Hgなどを用いることができる。より好ましいのは、Cr, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Pt, Cu, Znであり、さらに好ましいのはFe, Ru, Os, Co, Rh, Pt, Cu, Znである。

## 【0022】

これらの金属イオンを含む金属塩、あるいは金属錯体の具体例を次に挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0023】

$K_4 [Fe(CN)_6]$   
 $K_3 [Fe(CN)_6]$   
 $K_4 [Ru(CN)_6]$   
 $K_4 [Os(CN)_6]$   
 $K_3 [Co(CN)_6]$   
 $K_3 [Rh(CN)_6]$   
 $K_3 [Cr(CN)_6]$   
 $K_3 [Re(CN)_6]$   
 $K_2 [Rh(H_2O)Cl_5]$

$K_3[ReCl_6]$   
 $K_3[RuCl_6]$   
 $K_3[RhCl_6]$   
 $K_3[RuBr_6]$   
 $K_3[OsCl_6]$   
 $K_3[CrCl_6]$   
 $K_3[RhBr_6]$   
 $K_2[Ru(H_2O)Cl_5]$   
 $K_2[Pd(CN)_4]$   
 $K_2[PdCl_4]$   
 $K_2[PdB_4]$   
 $K_2[Pd(NO_2)_4]$   
 $K_2[Pd(SCN)_4]$   
 $K_2[Pt(CN)_4]$   
 $K_2[PtCl_4]$   
 $K_2[PtBr_4]$   
 $K_2[PtI_4]$   
 $K_2[Pt(NO_2)_4]$   
 $K_2[Pt(SCN)_4]$   
 $K_2[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$   
 trans-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
 cis-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
 $K_2[Co(NCO)_4]$   
 $K_2[CoCl_4]$   
 $[CoCl_2(H_2O)_2]$   
 $K_2[Ni(CN)_4]$   
 $K_2[NiCl_4]$   
 $K_2[Ni(SCN)_4]$   
 $K[Au(CN)_4]$

K [A u C l<sub>4</sub>]K [A u I<sub>4</sub>]K [P t (CN)<sub>3</sub> (p y)] p yはピリジンである。K [P d (CN)<sub>3</sub> (p y)]K [P t (CN)<sub>2</sub> (b p y)] b p yは2, 2' -ビピリジンである。K [P d (CN)<sub>2</sub> (b p y)]K [P t (CN)<sub>3</sub> (p v z)] p v zはピラジンである。K [P d (CN)<sub>3</sub> (p y z)][P t (CN) (p y)<sub>3</sub>] C1[P t (CN) (p y z)<sub>3</sub>] C1[P t (p y z)<sub>2</sub> C1<sub>2</sub>][F e (p y)<sub>4</sub> C1<sub>2</sub>]K<sub>4</sub> [P d (p y)<sub>2</sub> C1<sub>2</sub>][C o (p y)<sub>2</sub> C1<sub>2</sub>][A g (p y)<sub>4</sub> C1<sub>2</sub>]K [P t (CN)<sub>3</sub> (p y)]K [Z n (CN)<sub>3</sub> (p y)][Z n (CN)<sub>2</sub> (b p y)][Z n (CN)<sub>2</sub> C1<sub>2</sub>]K [Z n (CN)<sub>3</sub> (p y z)]K<sub>2</sub> [Z n (CN)<sub>4</sub>]K<sub>2</sub> [Z n C l<sub>4</sub>]K<sub>2</sub> [Z n I<sub>4</sub>]K<sub>2</sub> [C u (CN)<sub>3</sub> (p y)]K [C u (CN)<sub>2</sub> (b p y)]K<sub>3</sub> [C u (CN)<sub>2</sub> C1<sub>2</sub>]K<sub>2</sub> [C u (CN)<sub>3</sub> (p y z)]K<sub>3</sub> [C u (CN)<sub>4</sub>]K<sub>3</sub> [C u C l<sub>4</sub>]

K<sub>3</sub>[CuI<sub>4</sub>]K[Au(CN)<sub>2</sub>(bpy)]K<sub>3</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>C<sub>1</sub><sub>2</sub>]K<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>3</sub>(pyz)]K[PtC<sub>1</sub><sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>] Imはイミダゾールである。[ZnCl<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>]K[PdCl(Im)<sub>3</sub>]K[PdCl<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>]K[CuCl<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>]K[AuCl<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>]K[CoCl<sub>3</sub>(Im)][CoCl<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>][CoCl(Im)<sub>3</sub>] Cl[Co(Im)<sub>4</sub>] C<sub>1</sub><sub>2</sub>K[Co(CN)<sub>3</sub>(Im)][Co(CN)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>][Co(CN)(Im)<sub>3</sub>] Cl[CoCl<sub>2</sub>(bim)<sub>2</sub>] bimはベンズイミダゾールである。[CoCl(bim)<sub>3</sub>] Cl[Co(bim)<sub>4</sub>] C<sub>1</sub><sub>2</sub>K[Pt(CN)<sub>2</sub>(phen)] phenは1, 10-フェナントロリンである。[Zn(CN)<sub>2</sub>(phen)]K[Cu(CN)<sub>2</sub>(phen)]K[Au(CN)<sub>2</sub>(phen)]K[Co(CN)<sub>2</sub>(phen)]

【0024】

これらの金属は、ハロゲン化銀粒子の全体わたって均一に分布するか、あるいはシェル部分に多く局在するのが好ましい。より好ましいのはシェル部に局在す

ることである。

#### 【0025】

これらのイリジウム以外の金属イオンをドープするには、イリジウム同様にこれらを中心金属とする金属錯体をハロゲン化銀粒子形成の適当な段階で加えてハロゲン化銀結晶の中に取り込むか、あるいはこれらのイオンをドープした微粒子をハロゲン化銀粒子の形成の途中段階、あるいは粒子形成の後に混合して微粒子よりハロゲン化銀結晶にこれらの金属イオンを移行させる方法でドープすることができる。

シェル部にこれらの金属イオンをドープする方法としては、粒子形成中の適当な時期に反応容器に直接添加するか、シェル部用のハロゲン化銀溶液に適当な時期に添加しておくことでシェル部の粒子形成中に、ハロゲン容器と共に汎用容器に添加するなどの方法がある。

#### 【0026】

これらの金属イオンのドープ量は、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-8}$ モル～ $1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^{-7}$ モル～ $1 \times 10^{-2}$ モルであり、さらに好ましくは、 $1 \times 10^{-5}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モルである。

#### 【0027】

##### 5-3) イリジウムとイリジウム以外の金属の分布の関係

本願で重要なのは、イリジウムがハロゲン化銀粒子のコア部に局在することである。一方、イリジウム以外の金属は粒子内に均一に分布するか、もしくはシェル部に多く分布するのが好ましい。従って、コア部にドープされる金属はイリジウムが単独、もしくはイリジウム以外の金属の混合があり得る。好ましくはイリジウムに対してイリジウム以外の金属は粒子内で同じ部分に共存する量ができるだけ少ない方が好ましい。

一方、シェル部にはイリジウムの存在が少なく、イリジウム以外のドープ金属が多く分布するのが好ましい。より好ましくはイリジウム以外の金属のみがよい。

イリジウムを含むコア部とイリジウム以外の金属を多く含むシェル部との間にどちらの金属も含まない中間領域を設けても良い。

## 【0028】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、上記のイリジウムやイリジウム以外の周期律表第3族から第10族までの金属とともに、第三の金属として、特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018~0024、特開平11-119374号段落番号0227~0240に記載されている金属塩、あるいは金属錯体を含有しても良い。

## 【0029】

## 5-4) ドープされた金属の粒子内分布の測定

本発明による粒子形成方法で作成された感光性ハロゲン化銀粒子内のこれらのドープされた金属の分布は、特開2001-42471号に記載されている方法などにより確認することができる。まず、アクナーゼ水溶液添加および遠心分離により、ゼラチンを分離する。その後、アンモニア水溶液やシアン化カリウム水溶液などのハロゲン化銀溶剤で徐々にハロゲン化銀粒子を表面から溶解し、上澄み液に存在する金属イオン濃度を高周波誘導プラズマ発光分析装置（ICP-M S）、高周波誘導プラズマ発光分析装置（ICP-AFS）あるいは原子吸光にて定量できる。

## 【0030】

## 6) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中の分散状態を良好に維持することが必要であり、分子量は、10,000~1,000,000のゼラチンを使用することが好ましい。また、ゼラチンの置換基をフル化処理することも好ましい。これらのゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、粒子形成時に使用することが好ましい。

## 【0031】

## 7) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103~0109、特開平10-186572号

一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、歐州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特開2001-272747号、特開2001-290238号、特開2002-23306号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成が終了する前までの時期である。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-1}$ モルである。

#### 【0032】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、歐州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0033】

##### 8) 化学増感

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II), (III), (IV)で示される化合物がより好ましい。

#### 【0034】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、上記カルコゲン増感と組み合わせて、あるいは単独で金増感法にて化学増感されていることが好ましい。金増感剤としては、金の価数が+1価または+3価が好ましく、金増感剤としては通常用い

られる金化合物が好ましい。代表的な例としては塩化金酸、臭化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムプロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴルドなどが好ましい。また、米国特許第5858637号、特願2001-79450号に記載の金増感剤も好ましく用いられる。

### 【0035】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度を用いる。

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モルから $10^{-3}$ モル、より好ましくは $10^{-6}$ モル～ $5 \times 10^{-4}$ モルである。

本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、温度としては40～95℃程度である。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

### 【0036】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、還元剤を用いることが好ましい。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素が好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも良い。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することが好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することも好まし

い。

## 【0037】

本発明における感光性ハロゲン化銀乳剤は、1光子で2電子を発生させる化合物としてFED増感剤(Fragmentable electron donating sensitizer)を含有することが好ましい。FED増感剤としては、米国特許第5747235号、同5747236、同6054260号、同5994051号、特願2001-86161号に記載の化合物が好ましい。FED増感剤の添加する工程としては結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも好ましい。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モルから $10^{-1}$ モル、より好ましくは $10^{-6}$ モル～ $5 \times 10^{-2}$ モルである。

## 9) ハロゲン化銀の複数併用

## 【0038】

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で $0.2 \log E$ 以上の差を持たせることが好ましい。

## 【0039】

## 10) 塗布量

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布銀量で示して、 $0.03\sim0.6\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.05\sim0.4\text{g}/\text{m}^2$ であることがさらに好ましく、 $0.07\sim0.3\text{g}/\text{m}^2$ であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は $0.01\text{モル以上}0.5\text{モル以下}$ が好ましく、より好ましくは $0.02\text{モル以上}0.3\text{モル以下}$ 、さらに好ましくは $0.03\text{モル以上}0.2\text{モル以下}$ である。

## 【0040】

## 11) 感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

## 【0041】

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーチャーへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間としたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

## 【0042】

## 1-2. 有機銀塩

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80°C或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であつてよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸、ベヘン酸銀、アラキジン酸

銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸およびこれらの混合物などを含む。本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは50モル%以上、より好ましくは85モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

## 【0043】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの比が5以下の短針状、直方体、立方体またはジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が5以上の長針状粒子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が3以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b / a$$

## 【0044】

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたとき、 $x(\text{平均}) \geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x(\text{平均}) \geq 1.5$ 、より好ましくは $20 \geq x(\text{平均}) \geq 2.0$ である。因みに針状とは $1 \leq x(\text{平均}) < 1.5$ である。

## 【0045】

りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は $0.01\mu$ 以上 $0.23\mu\text{m}$ 以下が好ましく $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.23\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。c/bの平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1以上4以下、さらに好ましくは1以上3以下、特に好ましくは1以上2以下である。

## 【0046】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば市販より得られるレーザー光散乱型粒子サイズ測定装置を用いて行うことができる。

## 【0047】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、特願平11-348228～30号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

## 【0048】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中の感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1 molに対し 1 mol%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1mol%以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

## 【0049】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は0.5～15モル%の範囲が好ましく、更に0.5～12モル%、特に1～7モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の

有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

## 【0050】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、ハロゲン化銀も含めた全塗布銀量として $0.1\sim5.0\text{g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.3\sim3.0\text{g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.5\sim2.0\text{g/m}^2$ である。特に、画像保存性を向上させるためには、全塗布銀量が $1.8\text{g/m}^2$ 以下、より好ましくは $1.6\text{g/m}^2$ であることが好ましい。本発明の好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ることが可能である。

## 【0051】

## 1-3. 還元剤

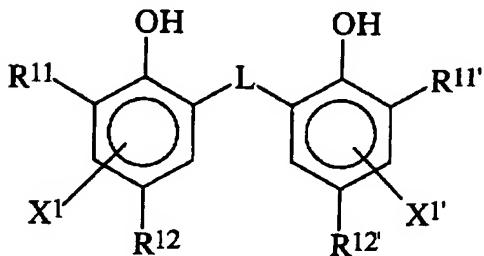
本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤である熱現像剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤の例は、特開平11-65021号の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764A1号の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。

本発明に用いられる好ましい還元剤は、次の一般式(R)で表される化合物が好ましく、これらについて詳細に説明する。

## 【0052】

## 一般式(R)

## 【化1】



## 【0053】

一般式(R)においては、R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>は各々独立に炭素数1～20のア

ルキル基を表す。R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。Lは-S-基または-CHR<sup>13</sup>-基を表す。R<sup>13</sup>は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。X<sup>1</sup>およびX<sup>1'</sup>は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

## 【0054】

各置換基について詳細に説明する。

1) R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>

R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>は各々独立に置換または無置換の炭素数1～20のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることは無いが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

## 【0055】

2) R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>、X<sup>1</sup>およびX<sup>1'</sup>

R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

X<sup>1</sup>およびX<sup>1'</sup>は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

## 【0056】

## 3) L

Lは-S-基または-CHR<sup>13</sup>-基を表す。R<sup>13</sup>は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有してもよい。

R<sup>13</sup>の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

## 【0057】

アルキル基の置換基の例はR<sup>11</sup>の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、ス

ルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

## 【0058】

## 4) 好ましい置換基

$R^{11}$ および $R^{11}$ , として好ましくは炭素数3~15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、 $t$ -オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 $R^{11}$ および $R^{11}$ , としてより好ましくは炭素数4~12の3級アルキル基で、その中でも $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、 $t$ -ブチル基が最も好ましい。

## 【0059】

$R^{12}$ および $R^{12}$ , として好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基である。

## 【0060】

$X^1$ および $X^1$ , は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

## 【0061】

Lは好ましくは $-CHR^{13}-$ 基である。

## 【0062】

$R^{13}$ として好ましくは水素原子または炭素数1~15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 $R^{13}$ として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

## 【0063】

$R^{13}$ が水素原子である場合、 $R^{12}$ および $R^{12}$ , は好ましくは炭素数2~5のア

ルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

## 【0064】

$R^{13}$ が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、 $R^{12}$ および $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 $R^{13}$ の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

## 【0065】

$R^{11}$ 、 $R^{11'}$ および $R^{12}$ 、 $R^{12'}$ とがいずれもメチル基である場合、 $R^{13}$ は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合、 $R^{13}$ の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

## 【0066】

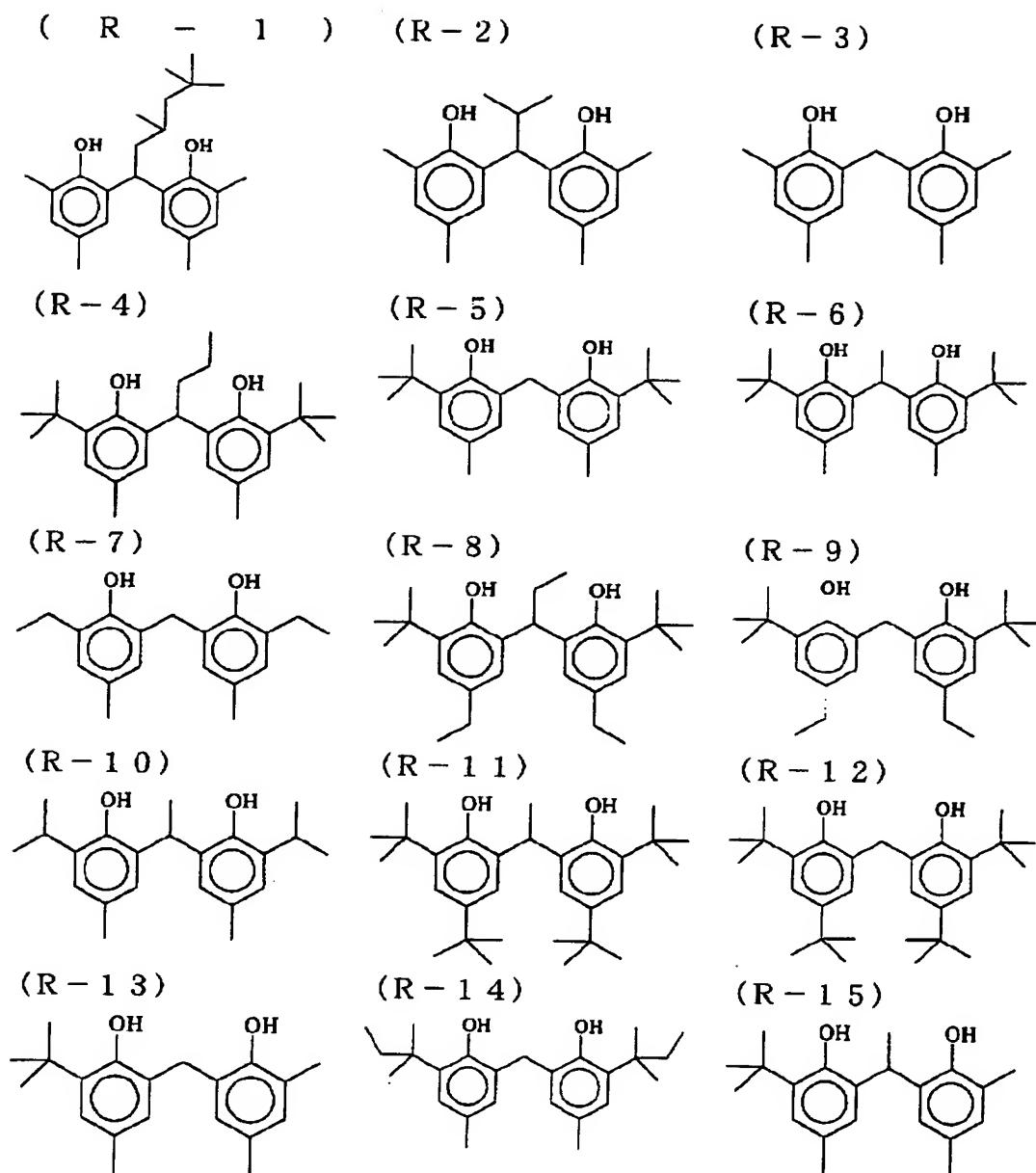
上記還元剤は、 $R^{11}$ 、 $R^{11'}$ および $R^{12}$ および $R^{12'}$ 、および $R^{13}$ の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

## 【0067】

以下に本発明の一般式（R）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0068】

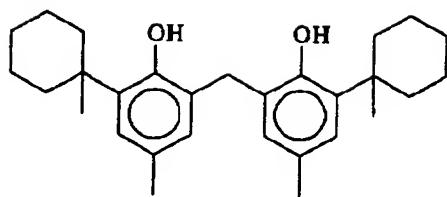
【化2】



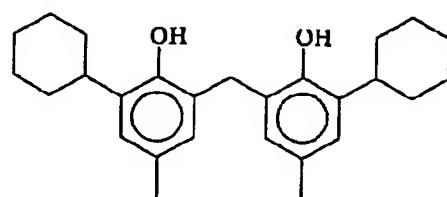
【0069】

【化3】

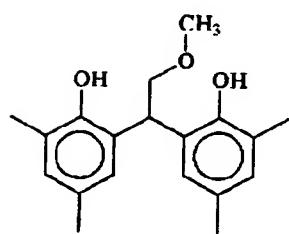
(R-16)



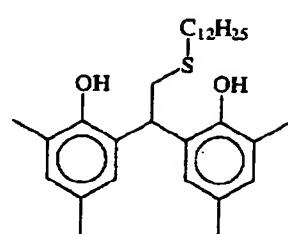
(R-17)



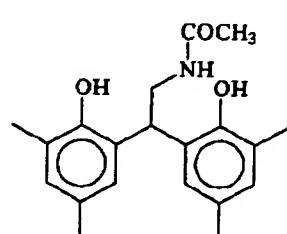
(R-18)



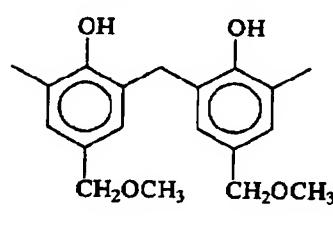
(R-19)



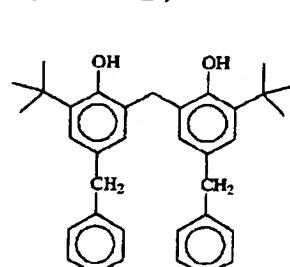
(R-20)



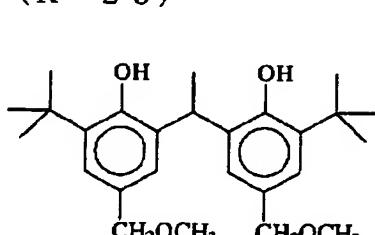
(R-21)



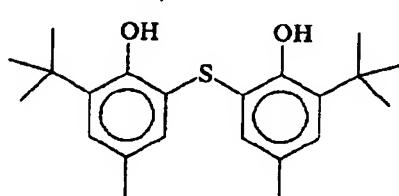
(R-22)



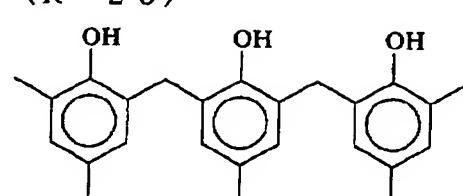
(R-23)



(R-24)



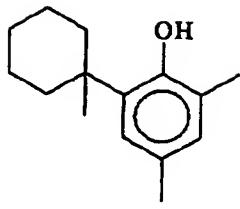
(R-25)



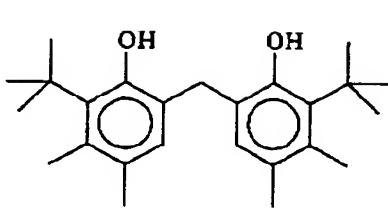
【0070】

## 【化4】

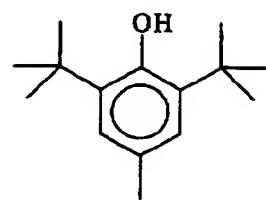
(R-26)



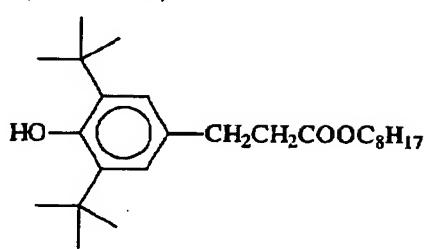
(R-27)



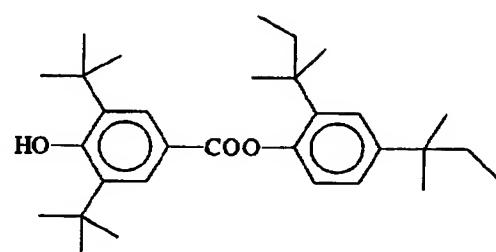
(R-28)



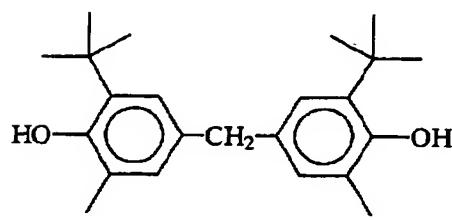
(R-29)



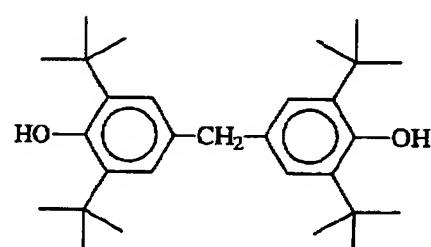
(R-30)



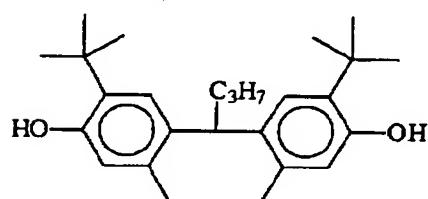
(R-31)



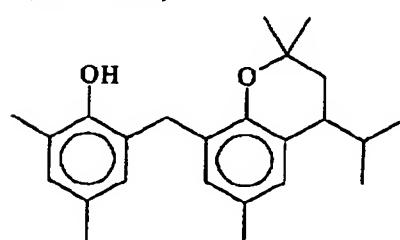
(R-32)



(R-33)



(R-34)



## 【0071】

本発明において還元剤の添加量は0.01~5.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1~3.0 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対

しては5~50%モル含まれることが好ましく、10~40モル%で含まれることがさらに好ましい。

#### 【0072】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

#### 【0073】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

#### 【0074】

特に好ましい添加方法は、固体微粒子分散法である。好ましくは、平均粒子サイズ $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の微粒子として添加される。

#### 【0075】

##### 1-4. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号や特開2000-330234号等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開2001-92075号記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号や特開平11-15116号等に記載の一般式（I）、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物、特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1~20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5~10モル%の範囲で、より好ましくは1~5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様、固体微粒子分散物にして添加するのが良い。

#### 【0076】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物および特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好

ましい。

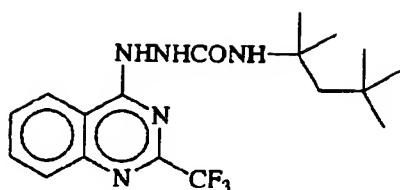
【0077】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

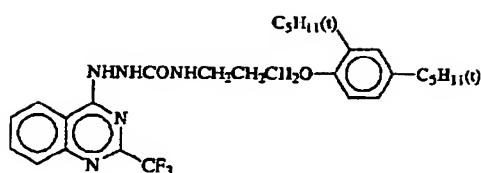
【0078】

【化5】

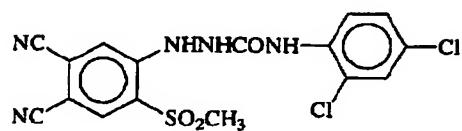
(A-1)



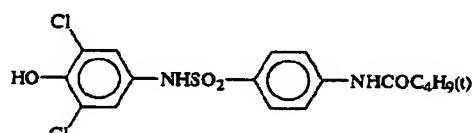
(A-2)



(A-3)



(A-4)



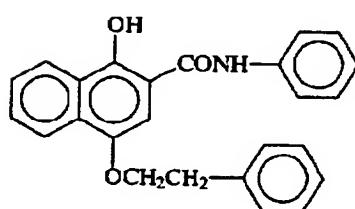
(A-5)



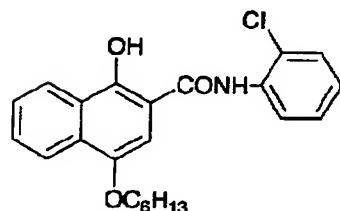
(A-6)



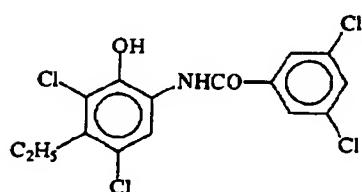
(A-7)



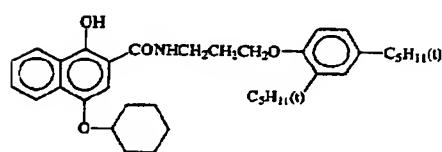
(A-8)



(A-9)



(A-10)



【0079】

## 1-5. 水素結合性化合物

本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基（-OH）と水素結合を形成すること

が可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

## 【0080】

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （RaはH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

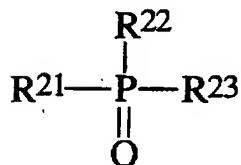
## 【0081】

本発明で、特に好ましい水素結合性化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

## 【0082】

一般式（D）

## 【化6】



## 【0083】

一般式（D）において $R^{21}$ ないし $R^{23}$ は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

## 【0084】

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基な

どがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

## 【0085】

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

## 【0086】

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

## 【0087】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

## 【0088】

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

## 【0089】

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

## 【0090】

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオ

キシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>が同一の基である場合が好ましい。

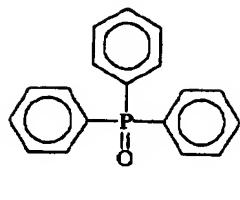
## 【0091】

以下に本発明における一般式(D)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

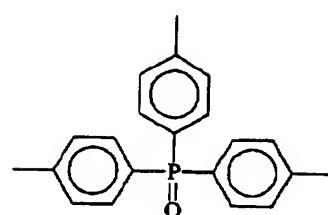
## 【0092】

【化7】

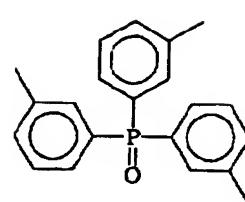
(D-1)



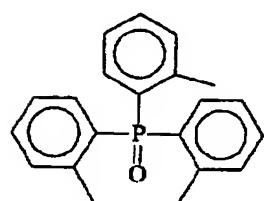
(D-2)



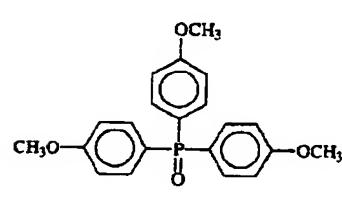
(D-3)



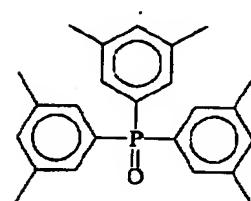
(D-4)



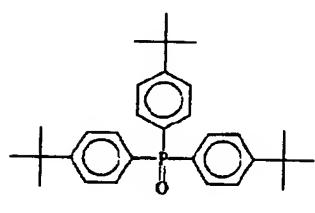
(D-5)



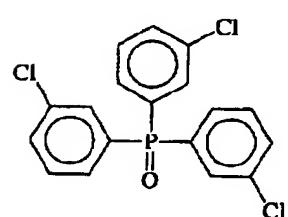
(D-6)



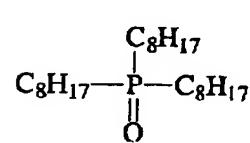
(D-7)



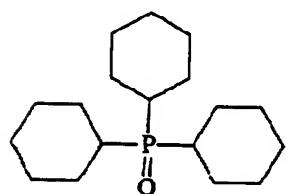
(D-8)



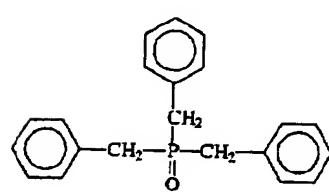
(D-9)



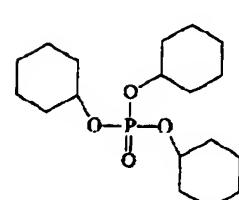
(D-10)



(D-11)



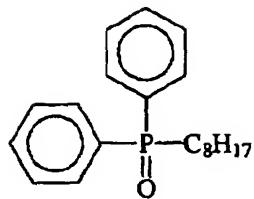
(D-12)



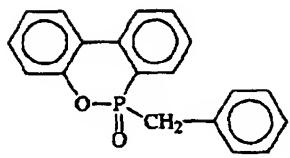
【0093】

## 【化8】

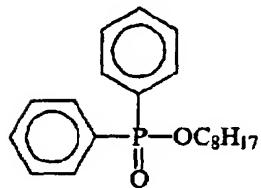
(D-13)



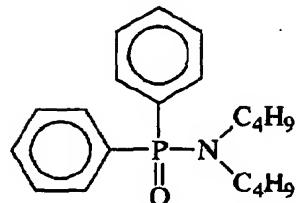
(D-14)



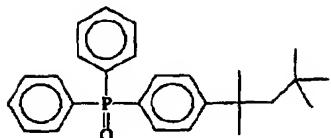
(D-15)



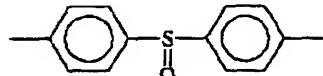
(D-16)



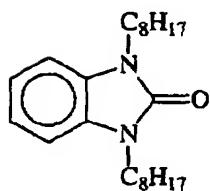
(D-17)



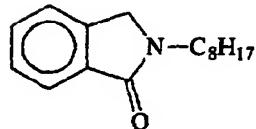
(D-18)



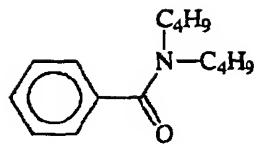
(D-19)



(D-20)



(D-21)



## 【0094】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に特願2000-192191号、同2000-194811号に記載のものがあげられる。

## 【0095】

本発明の水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができ

る。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結合による錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式(D)の化合物との組み合せによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

#### 【0096】

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

#### 【0097】

本発明の水素結合性化合物は還元剤に対して、1~200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10~150モル%の範囲で、さらに好ましくは30~100モル%の範囲である。

#### 【0098】

##### 1-6. バインダー

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

#### 【0099】

本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は-20℃以上80℃以下であることが好ましく、0℃～70℃であることがより好ましく、10℃以上60℃以下であることが更に好ましい。

#### 【0100】

なお、本明細書において $T_g$ は下記の式で計算される。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

#### 【0101】

ここでは、ポリマーは*i*=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。 $X_i$ は*i*番目のモノマーの重量分率( $\sum X_i = 1$ )、 $T_{gi}$ は*i*番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただし $\Sigma$ は*i*=1からnまでの和をとる。

尚、各モノマーの単独重合体ガラスの転移温度の値( $T_{gi}$ )はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

#### 【0102】

バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。 $T_g$ の異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均 $T_g$ が上記の範囲に入ることが好ましい。

#### 【0103】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

## 【0104】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

## 【0105】

また「25°C 60%RHにおける平衡含水率」とは、25°C 60%RHの雰囲気下で調温平衡にあるポリマーの重量W<sub>1</sub>と25°Cで絶乾状態にあるポリマーの重量W<sub>0</sub>を用いて以下のように表すことができる。

$$25^{\circ}\text{C} 60\% \text{RH} \text{における平衡含水率} = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100 (\text{質量\%})$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

## 【0106】

本発明のバインダーポリマーの25°C 60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

## 【0107】

本発明のバインダーは水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1~50000 nm、より好ましくは5~1000 nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

## 【0108】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(塩化ビニリ

デン)類、ポリ(オレフィン)類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

## 【0109】

これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

## 【0110】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。Tgはガラス転移温度を表す。

## 【0111】

- P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、Tg61°C)
- P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、Tg59°C)
- P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、Tg-17°C)
- P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg17°C)
- P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg24°C)
- P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)
- P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、Tg29°C)
- P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)
- P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)
- P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)
- P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)
- P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)
- P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000、Tg43°C)

P-14;-MMA(63)-EA(35)- AA(2)のラテックス（分子量33000、Tg47°C）

P-15;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg23°C)

P-16;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg20.5°C)

#### 【0112】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート、EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸、2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート、St；スチレン、Bu；ブタジエン、AA；アクリル酸、DVB；ジビニルベンゼン、VC；塩化ビニル、AN；アクリロニトリル、VDC；塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。

#### 【0113】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635,4718, 4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811,814, 821, 820, 857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C,2507（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

#### 【0114】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~9

5：5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60～99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

## 【0115】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-8,14,15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx 416等が挙げられる。

## 【0116】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

## 【0117】

これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

## 【0118】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスをバインダーに用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー／有機銀塩の重量比が1／10～10／1、更には1／5～4／1の範囲が好ましい。

## 【0119】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。

## 【0120】

本発明の画像形成層の全バインダー量は0.2～30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1～15g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

## 【0121】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。溶媒の水含有率は50質量%以上がより好ましく、さらに好ましくは70質量%以上が良い。

## 【0122】

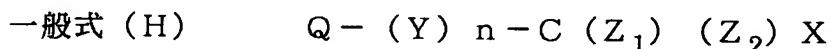
好ましい溶媒組成の具体例を挙げると、水100の他、水／メチルアルコール=90／10、水／メチルアルコール=70／30、水／メチルアルコール／ジメチルホルムアミド=80／15／5、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ=85／10／5、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール=85／10／5などがある（数値は質量%）。

## 【0123】

## 1-7. かぶり防止剤

本発明はカブリ防止剤として下記一般式（H）で表される化合物を含有するのが好ましい。

## 【0124】



## 【0125】

一般式（H）において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

## 【0126】

Qは好ましくはハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。

## 【0127】

このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（σ<sub>p</sub>値：0.06）、塩素原子（σ<sub>p</sub>値：0.23）、臭素原子（σ<sub>p</sub>値：0.23）

、ヨウ素原子 ( $\sigma p$  値: 0. 18) ) 、トリハロメチル基 (トリブロモメチル ( $\sigma p$  値: 0. 29) 、トリクロロメチル ( $\sigma p$  値: 0. 33) 、トリフルオロメチル ( $\sigma p$  値: 0. 54) ) 、シアノ基 ( $\sigma p$  値: 0. 66) 、ニトロ基 ( $\sigma p$  値: 0. 78) 、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基 (例えば、メタニスルホニル ( $\sigma p$  値: 0. 72) ) 、脂肪族・アリールもしくは複素環アシリル基 (例えば、アセチル ( $\sigma p$  値: 0. 50) 、ベンゾイル ( $\sigma p$  値: 0. 43) ) 、アルキニル基 (例えば、 $C \equiv C H$  ( $\sigma p$  値: 0. 23) ) 、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル ( $\sigma p$  値: 0. 45) 、フェノキシカルボニル ( $\sigma p$  値: 0. 44) ) 、カルバモイル基 ( $\sigma p$  値: 0. 36) 、スルファモイル基 ( $\sigma p$  値: 0. 57) 、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

$\sigma p$  値としては好ましくは 0. 2~2. 0 の範囲で、より好ましくは 0. 4 から 1. 0 の範囲である。

#### 【0128】

電子求引性基として好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシル基、アルキルまたはアリールカルボニル基、およびアリールスルホニル基であり、特に好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

#### 【0129】

X は、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシリル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

#### 【0130】

Y は好ましくは  $-C(=O)-$  、  $-SO-$  または  $-SO_2-$  を表し、より好ましくは  $-C(=O)-$  、  $-SO_2-$  であり、特に好ましくは  $-SO_2-$  である。

nは、0または1を表し、好ましくは1である。

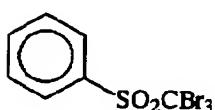
## 【0131】

以下に本発明の一般式(H)の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

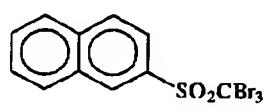
## 【0132】

## 【化9】

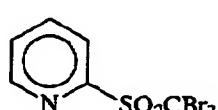
(H-1)



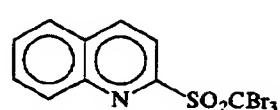
(H-2)



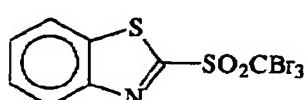
(H-3)



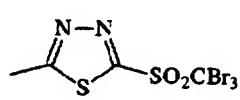
(H-4)



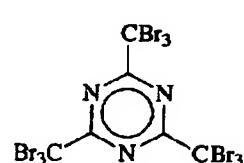
(H-5)



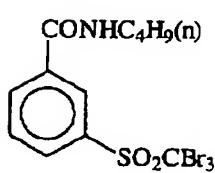
(H-6)



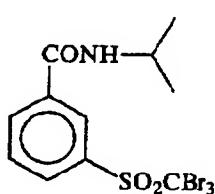
(H-7)



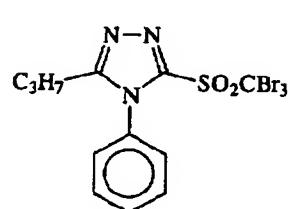
(H-8)



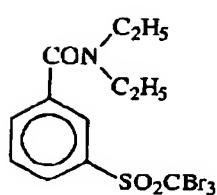
(H-9)



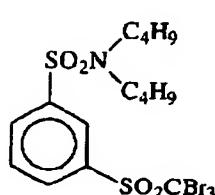
(H-10)



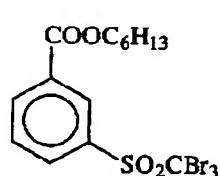
(H-11)



(H-12)



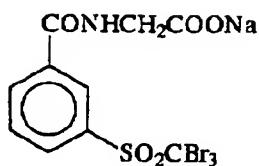
(H-13)



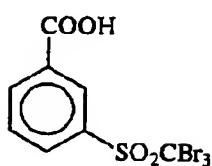
【0133】

【化10】

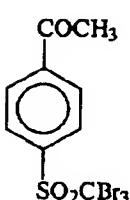
(H-14)



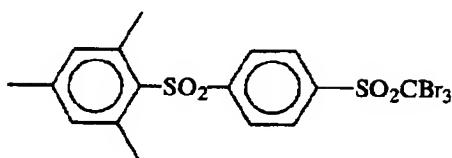
(H-15)



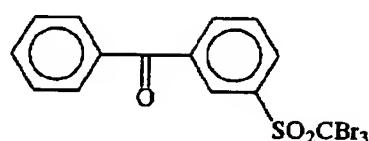
(H-16)



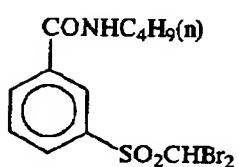
(H-17)



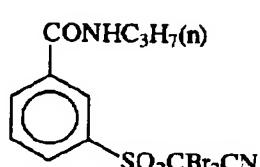
(H-18)



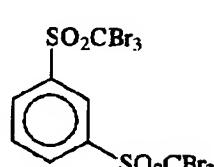
(H-19)



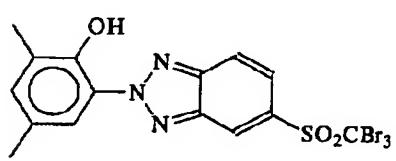
(H-20)



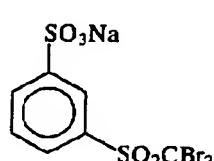
(H-21)



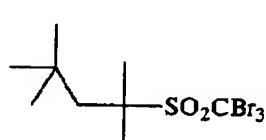
(H-22)



(H-23)



(H-24)



【0134】

本発明の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モル当たり、 $10^{-4} \sim 0.8$  モルの範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 1

$0^{-3} \sim 0.1$  モルの範囲で、さらに好ましくは  $5 \times 10^{-3} \sim 0.05$  モルの範囲で使用することが好ましい。

## 【0135】

本発明において、一般式 (H) で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

## 【0136】

一般式 (H) で表される化合物の融点は 200°C 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 170°C 以下がよい。

## 【0137】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号の式 (P) で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式 (II) で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

## 【0138】

## 1-8. その他のかぶり防止剤

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀 (II) 塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式 (S) で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項 9 に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式 (III) で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

## 【0139】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号の段落番号 0070、欧州特許0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物が挙げられる。

## 【0140】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有

しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式（XI）で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式（II）で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

## 【0141】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

## 【0142】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

## 【0143】

## 1-9. その他の添加剤

## 1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式（I）で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行、特願平11-273670号等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

## 【0144】

## 2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許080376

4A1号のp. 21, 23行～48行、特開2000-356317号や特願2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノンおよび2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸ニアンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン、および2, 3-ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

#### 【0145】

好ましいフタラジン類の添加量としては、有機銀塩1モル当たり0.01モル～0.3モルであり、さらに好ましくは0.02～0.2モル、特に好ましくは0.02～0.1モルである。この添加量は、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀乳剤で課題である現像促進にとって重要な要因であり、適正な添加量の選択によって十分な現像性と低いかぶりの両立が可能となる。

#### 【0146】

##### 3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

#### 【0147】

##### 4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについ

てはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

## 【0148】

## 5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、同号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的な化合物:化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

## 【0149】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリリン酸ナトリウム、オルトリリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

五酸化ニリンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料1m<sup>2</sup>あたりの塗布量)は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、0.5～100mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

## 【0150】

## 1-10. 塗布液の調製および塗布

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

### 【0151】

## 2. その他の層、および構成成分

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から (a) 画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる表面保護層、(b) 複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c) 画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

### 【0152】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、(a) または(b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c) または(d) の層として感光材料に設けられる。

### 【0153】

#### 1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特願2000-171936号に記載されている。

### 【0154】

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール(PVA)を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン(例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン(例えば新田ゼラチン801)など使用することができる。

### 【0155】

PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあ

げられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。

## 【0156】

保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m<sup>2</sup>当たり）としては0.3～4.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

## 【0157】

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m<sup>2</sup>当たり）としては0.3～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

## 【0158】

## 2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

## 【0159】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

## 【0160】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

## 【0161】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1g/m<sup>2</sup>程度である。

## 【0162】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

## 【0163】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

## 【0164】

## 3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

## 【0165】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸收極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1mg/m<sup>2</sup>～1g/m<sup>2</sup>の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

## 【0166】

## 4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平11-65021号段落番号01

26~0127に記載されている。

マット剤は感光材料 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1\sim400\text{mg/m}^2$ 、より好ましくは $5\sim300\text{mg/m}^2$ である。

#### 【0167】

また、乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が30秒以上 $2000\text{秒}$ 以下が好ましく、特に40秒以上 $1500\text{秒}$ 以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

#### 【0168】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が $1200\text{秒}$ 以下 $10\text{秒}$ 以上が好ましく、 $800\text{秒}$ 以下 $20\text{秒}$ 以上が好ましく、さらに好ましくは $500\text{秒}$ 以下 $40\text{秒}$ 以上である。

#### 【0169】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

#### 【0170】

##### 5) ポリマーラテックス

本発明の表面保護層やバック層にポリマーラテックスを添加することができる。

このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稻垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聰一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレー

ト／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

## 【0171】

ポリマーラテックスは、表面保護層、あるいはバック層の全バインダー（水溶性ポリマーおよびラテックスポリマーを含む）の10質量%～90質量%用いるのが好ましく、特に20質量%～80質量%が好ましい。

## 【0172】

## 6) 膜面pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4～6.2の範囲である。

## 【0173】

膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

## 【0174】

## 7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としてはT.H.James著"THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION"(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87

頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルфонアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルfonアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

#### 【0175】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

#### 【0176】

具体的な混合方法としては添加流量とコーチャーへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0177】

##### 8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132に記載されている。

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願2000-206560号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

#### 【0178】

##### 9) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含

む帶電防止層を有しても良い。帶電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帶電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

## 【0179】

## 10) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

## 【0180】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。

具体的な支持体の例は、特開平11-65021号段落番号0134に記載されている。

## 【0181】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

## 【0182】

## 11) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

## 【0183】

## 12) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著"LIQUID FILM COATING" (CHAPMAN & HALL社刊、1997年) 399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

#### 【0184】

スライドコーティングに使用されるスライドコーチャーの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

#### 【0185】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。

本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 $0.1\text{ s}^{-1}$ における粘度は400 mPa·s以上100,000 mPa·s以下が好ましく、さらに好ましくは500 mPa·s以上20,000 mPa·s以下である。

また、剪断速度 $1000\text{ s}^{-1}$ においては1 mPa·s以上200 mPa·s以下が好まく、さらに好ましくは5 mPa·s以上80 mPa·s以下である。

#### 【0186】

##### 13) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および/または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、25°Cで $50\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。

り、さらに好ましくは $1.0 \text{ ml/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。水分透過率は、 $10 \text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5 \text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

### 【0187】

#### 14) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

### 【0188】

#### 15) カラー画像形成

多色カラー熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全

ての成分を含んでいてもよい。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリエー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

#### 【0189】

### 3. 画像形成方法

#### 3-1. 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。

#### 【0190】

特に最高濃度 ( $D_{max}$ ) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は  $0.1\text{W/mm}^2 \sim 100\text{W/mm}^2$  である。より好ましくは  $0.5\text{W/mm}^2 \sim 50\text{W/mm}^2$  であり、最も好ましくは  $1\text{W/mm}^2 \sim 50\text{W/mm}^2$  である。

#### 【0191】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$ )、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸收ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の  $\text{He-Ne}$  レーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光の  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$  レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。

#### 【0192】

レーザー光は、高周波重畠などの方法によって縦マルチに発振していることも

好ましく用いられる。

#### 【0193】

##### 3-2. 热現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。

現像時間としては1～60秒が好ましく、5～30秒がさらに好ましく、5～20秒が特に好ましい。

#### 【0194】

热現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げることが好ましい。

#### 【0195】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

#### 【0196】

##### 3-3. システム

露光部および熱現像部を備えた医療用レーザーイメージヤーとして富士メディカルドライイメージヤーFM-DPLを挙げることができる。該システムは、Fuji Medical Review No.8, p.39-55に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカル（株）が提案した「AD Network」の中のレーザーイメージヤー用の熱

現像感光材料としても適用することができる。

## 【0197】

## 4. 本発明の用途

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

## 【0198】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0199】

## 実施例1

## 1. PET支持体の作成、および下塗り

## 1) 製膜

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25°Cで測定)のPETを得た。これをペレット化した後130°Cで4時間乾燥し、300°Cで溶融した。その後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

## 【0200】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110°C、130°Cであった。この後、240°Cで20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

## 【0201】

## 2) 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/minで処理した。この時の電流、電圧の読み取り値か

ら、支持体には  $0.375 \text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分} / \text{m}^2$  の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は  $9.6 \text{ kHz}$ 、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは  $1.6 \text{ mm}$  であった。

[0202]

### 3) 下塗り

### 3-1) 下塗層塗布液の作成

#### 处方①（感光層側下塗り層用）

高松油脂(株)製ペスレジンA-520(30質量%溶液)	59 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル	
(平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	5.4 g
総研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm)	0.91g
蒸留水	935ml

[0203]

**処方② (バック面第1層用)**

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
(固体分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-	
トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

[0204]

### 処方③（バック面側第2層用）

SnO <sub>2</sub> /SbO (9/1質量比、平均粒径0.038 μm、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトローズTC-5(2質量%水溶液)	8.6 g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10 ml
NaOH(1質量%)	6 ml
プロキセル (I C I 社製)	1 ml

蒸留水

805ml

## 【0205】

## 3-2) 下塗り

上記厚さ $175\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が $6.6\text{ml}/\text{m}^2$ （片面当たり）になるように塗布して $180^\circ\text{C}$ で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が $5.7\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して $180^\circ\text{C}$ で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が $7.7\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して $180^\circ\text{C}$ で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

## 【0206】

## 2. バック層

## 2-1. バック層塗布液の調製

## 1) 塩基プレカーサーの固体微粒子分散液（a）の調製

塩基プレカーサー化合物1を $1.5\text{kg}$ 、デモールN（商品名、花王（株）） $225\text{g}$ 、ジフェニルスルホン $937.5\text{g}$ 、パラヒドロキシ安息香酸メチルエステル（商品名：メッキンスM、上野製薬（株）） $15\text{g}$ 、および蒸留水を加えて総量を $5.0\text{kg}$ に合わせて混合し、混合液を横型サンドミル（商品名：UVM-2、アイメックス（株））で分散した。分散条件は、混合液を平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズを充填したUVM-2機にダイアフラムポンプで送り、内圧 $50\text{hPa}$ 以上の状態で、所望の分散度に到達するまで分散を続けた。分散度は、分散液の分光吸収測定によって $450\text{nm}$ と $650\text{nm}$ における吸光度比（D450/D650）を目安にして、その値が $2.2$ 以上となるまで分散を行った。分散後、塩基プレカーサーの濃度が $20\text{重量\%}$ となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルター（平均細孔径： $3\mu\text{m}$ 、材質：ポリプロピレン）でろ過した。

## 2) 染料固体微粒子分散液（a）の調製

## 【0207】

シアニン染料化合物-1を6.0kg、p-ドデシルスルホン酸ナトリウム3.0kg、デモールSMB（商品名、花王（株））0.6kg、サーフィノール104E（商品名、日信化学（株））0.15kg、および蒸留水を混合して、総液量を60kgとした。混合液を横型サンドミルUVM-2で、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて分散した。吸光度比(D650/D750)が5.0以上となるまで分散を行った。分散後、シアニン染料の濃度が6重量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルター（平均細孔径：1μm、材質：ポリプロピレン）でろ過した。

## 【0208】

## 3) ハレーション防止層塗布液の調製

ゼラチン30g、ポリアクリルアミド24.5g、1mol/L濃度の苛性ソーダを2.2g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ8μm、粒径標準偏差0.4）2.4g、ベンゾイソチアゾリノン0.08g、上記の染料固体微粒子分散液（a）を35.9g、上記の塩基プレカーサーの固体微粒子分散液（a）74.2g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム0.6g、青色染料化合物-1を0.21g、黄色染料化合物-1を0.15g、アクリル酸／エチルアクリレート共重合ラテックス（共重合比：5/95）を8.3g、および水を混合し、総量を818mLとして、ハレーション防止層塗布液を調製した。

## 【0209】

## 4) バック面保護層塗布液の調製

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、流動パラфин乳化物を流動パラフインとして1.5g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、1mol/L濃度の苛性ソーダを6.8g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム0.5g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.27g、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）2.0g、フッ素系界面活性剤（F-1）を37mg、フッ素系界面活性剤（F-2）を150mg、フッ素系界面活性剤（F-3）を64mg、フッ素系界面活性剤（F-4）を32mg、アクリル酸／エチルアクリレート共重合体（共重合重量比5/95）6.0g、N,N-

エチレンビス(ビニルスルホンアミド)2.0gを混合し、水で1000mlとしてバック面保護層塗布液とした。

## 【0210】

## 2-2. バック層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液をゼラチン塗布量が0.44g/m<sup>2</sup>となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

## 【0211】

## 3. 画像形成層、および表面保護層

## 3-1. 塗布用材料の準備

## 1) ハロゲン化銀乳剤

(比較のハロゲン化銀乳剤aの調製)

## - Ir、Cuを粒子中に均一に含有する例-

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、27℃に液温を保ち、硝酸銀37gに蒸留水を加え159mlに希釀した溶液Aと臭化カリウム25.5g、ヨウ化カリウム1.33g、六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩11.5mgおよびCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O 5.5mgを蒸留水にて容量162mlに希釀した溶液Bを一定流量で75秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀37gに蒸留水を加えて227mlに希釀した溶液Cと臭化カリウム31.6gとヨウ化カリウム1.57g、六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩14.3mgおよびCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O 7.1mgを蒸留水にて容量286mlに希釀した溶液Dを、溶液Cは一定流量で14分30秒間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロルドダブルジェット法で添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。コア：シェル=1:1の乳剤粒子中、六塩化イリジウム(III)酸カリ

ウム塩と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  が銀1モル当たりそれぞれ  $1 \times 10^{-4}$  モル粒子に均一にドープされた。

## 【0212】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38°Cに維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47°Cに昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して  $7.6 \times 10^{-5}$  モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり  $2.9 \times 10^{-4}$  モル加えて91分間熟成した。その後、分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で3:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として  $1.2 \times 10^{-3}$  モル加え、1分後にN,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり  $4.8 \times 10^{-3}$  モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して  $5.4 \times 10^{-3}$  モルおよび1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を水溶液で銀1モルに対して  $8.5 \times 10^{-3}$  モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

## 【0213】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径  $0.037 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

## 【0214】

## (比較のハロゲン化銀乳剤bの調製)

## —75%のシェルに全Ir、Cuを含有する例—

乳剤aにおいて、コア:シェル=25:75になるように溶液B~Dの硝酸銀とハロゲン溶液の量を調整し、溶液Bから六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩および $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  を除去し、溶液Dに六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩2.3mgおよび $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  14.3mgと添加する以外は、乳剤aと同様に、粒子形成を行った。コア:シェル=25:75の乳剤粒子中、六塩化イリジウム(III)酸

カリウム塩がコア部に、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  がシェル部に銀1モル当たりそれぞれ  $1 \times 10^{-4}$  モル、ハロゲン化銀粒子にドープされた。その後、0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。更に、乳剤aと同様に化学熟成を行い、ハロゲン化銀乳剤bを作成した。

#### 【0215】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.037 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

#### 【0216】

(本発明のハロゲン化銀乳剤1の調製)

##### —50%のコアに90%のIr、シェルにCuを含有する例—

乳剤aにおいて、溶液Bの六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を20.7mgおよび $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ を0mg、溶液Dの六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩2.3mgおよび $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 14.3mgと添加する以外は、乳剤aと同様に、粒子形成を行った。コア：シェル=50:50の乳剤粒子中、六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩  $1 \times 10^{-4}$  モル/モルAgの90%がコア部に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$   $1 \times 10^{-4}$  モル粒子にシェル側にドープされた。その後、0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。更に、乳剤aと同様に化学熟成を行い、ハロゲン化銀乳剤bを作成した。

#### 【0217】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.037 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

#### 【0218】

## (本発明のハロゲン化銀乳剤2～7の調製)

ハロゲン化銀乳剤1と同様にして、Ir錯体、および銅錯体の添加を2分割して表1に示す比率になるように添加して、ハロゲン化銀乳剤2～7を調製した。これらの金属錯体の総添加量は同一とした。また、鉄イオンをドープする場合は、 $K_4Fe(CN)_6$ を用いた。

## 【0219】

【表1】

	コア			シェル			備考
	コア比率(%)	Ir比率(%)	Ir以外の金属	シェル比率(%)	Ir比率(%)	Ir以外の金属	
比較のハロゲン化銀-a	50	50	Cu (50%)	50	50	Cu (50%)	比較例
比較のハロゲン化銀-b	25	0	—	75	100	Cu (100%)	比較例
本発明のハロゲン化銀-1	50	90	—	50	10	Cu (100%)	本発明
本発明のハロゲン化銀-2	50	100	—	50	—	Cu (100%)	本発明
本発明のハロゲン化銀-3	50	90	Cu (50%)	50	10	Cu (50%)	本発明
本発明のハロゲン化銀-4	50	100	Cu (50%)	50	—	Cu (50%)	本発明
本発明のハロゲン化銀-5	50	90	Fe (50%)	50	10	Fe (50%)	本発明
本発明のハロゲン化銀-6	50	100	Fe (50%)	50	—	Fe (50%)	本発明
本発明のハロゲン化銀-7	30	90	Fe (30%)	70	10	Fe (70%)	本発明

## 【0220】

## (塗布液用乳剤の調製)

上記で得られた各ハロゲン化銀乳剤を1kgを溶解し、ベンゾチアソリウムヨーダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用乳剤1kgあたり0.34gとなるように1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を添加した。

こうして、塗布液用乳剤-a, b, 1～7を調製した。

## 【0221】

## 2) 有機銀塩の調製

## (脂肪酸銀分散物Aの調製)

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）87.6kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、75°Cにて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Aを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L(pH4.0)を用意し、10°Cにて保温した。635Lの蒸留水と30Lのt-ブチル

アルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Aの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、その後ベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Aのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Aの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Aの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

## 【0222】

ベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

## 【0223】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径0.52  $\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。 $(a,b,c$ は本文の規定)

## 【0224】

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

## 【0225】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1260\text{kg/cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで $18^\circ\text{C}$ の分散温度に設定した。

### 【0226】

#### (脂肪酸銀分散物Bの調製)

##### <再結晶ベヘン酸の調製>

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）100kgを、1200kgのイソプロピルアルコールにまぜ、 $50^\circ\text{C}$ で溶解し、 $10\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、 $30^\circ\text{C}$ まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、 $3^\circ\text{C}/\text{時間}$ にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100kgのイソブリュアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸銀含有率は96質量%、それ以外にリグノセリン酸が2質量%、アラキジン酸が2質量%、エルカ酸0.001質量%含まれていた。

##### <脂肪酸銀分散物Bの調製>

再結晶ベヘン酸88kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、 $75^\circ\text{C}$ にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L（pH4.0）を用意し、 $10^\circ\text{C}$ にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのt-ブチルアルコールを入れた反応容器を $30^\circ\text{C}$ に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Bの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、その後ベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Bのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は $30^\circ\text{C}$ とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環さ

せる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75°Cになるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

## 【0227】

ベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35°Cに昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

## 【0228】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.21 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.4 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、球相当径の変動係数11%の結晶であった。（a,b,cは本文の規定）

## 【0229】

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

## 【0230】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1150\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物Bを得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18°Cの分散温度に設定した。

## 【0231】

3) 還元剤分散物の調製

## (還元剤錯体ー1分散物の調製)

還元剤錯体ー1を10kg、トリフェニルホスフィンオキシドを0.12kgおよび変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤錯体の濃度が22質量%になるように調製し、還元剤錯体ー1分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.45\mu m$ 、最大粒子径 $1.4\mu m$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $3.0\mu m$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0232】

## (還元剤ー2分散物の調製)

還元剤ー2を10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を $60^{\circ}C$ で5時間加熱処理し、還元剤ー2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.40\mu m$ 、最大粒子径 $1.5\mu m$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\mu m$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0233】

## 4) 水素結合性化合物ー1分散物の調製

水素結合性化合物ー1を10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液を16kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)に

て3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を80°Cで1時間加温し、水素結合性化合物ー1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.35μm、最大粒子径1.5μm以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0234】

## 5) 現像促進剤ー1分散物の調製

現像促進剤ー1を10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス（株）製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤ー1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径0.48μm、最大粒子径1.4μm以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0235】

現像促進剤ー2および色調調整剤ー1の固体分散物についても現像促進剤ー1と同様の方法により分散し、20質量%の分散液を得た。

## 【0236】

## 6) ポリハロゲン化合物分散物の調製

## (有機ポリハロゲン化合物ー1分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物ー1を10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の20質量%水溶液10kgと水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス（株）製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて

有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物ー1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu m$ 、最大粒子径 $2.0\mu m$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3\mu m$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0237】

(有機ポリハロゲン化合物ー2分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物ー2を10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の10質量%水溶液20kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物ー2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu m$ 、最大粒子径 $1.3\mu m$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu m$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0238】

7) フタラジン化合物ー1溶液の調製

8kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物ー1(6-イソプロピルフタラジン)の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物ー1の5質量%溶液を調製した。

#### 【0239】

8) メルカプト化合物の調製

(メルカプト化合物ー1水溶液の調製)

7gのメルカプト化合物ー1を水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

(メルカプト化合物ー2水溶液の調製)

20 g のメルカプト化合物-2 を水980 g に溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

#### 【0240】

##### 9) 顔料-1分散物の調製

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4G サンドグラインダーミル：アイメックス(株) 製)にて25時間分散し、水を加えて顔料の濃度が5質量%になるように調製して顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21μmであった。

#### 【0241】

##### 10) SBRラテックス液の調製

SBRラテックスは以下により調整した。

ガスマノマー反応装置(耐圧硝子工業(株)製TAS-2J型)の重合釜に、蒸留水287g、界面活性剤(パイオニンA-43-S(竹本油脂(株)製)：固形分48.5%)7.73g、1mol/リットルNaOH 14.06ml、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.15g、スチレン255g、アクリル酸11.25g、tert-ドデシルメルカプタン3.0gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン108.75gを圧入して内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム1.875gを水50mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに90℃に昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1mol/リットルのNaOHとNH<sub>4</sub>O<sup>H</sup>を用いてNa<sup>+</sup>イオン:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン=1:5.3(モル比)になるように添加処理し、pH 8.4に調整した。その後、孔径1.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBRラテックスを774.7g得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度3ppmであった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145ppmであった。

#### 【0242】

上記ラテックスは平均粒径90nm、 $T_g = 17^\circ\text{C}$ 、固体分濃度44質量%、25°C 60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.80mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(44質量%)を25°Cにて測定)、pH8.4。

## 【0243】

## 3-2. 塗布液の調製

## 1) 画像形成層塗布液

(画像形成層塗布液-a, b, 1~7の調製)

上記で得た脂肪酸銀分散物A 1000g、水276ml、顔料-1分散物33g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス( $T_g: 17^\circ\text{C}$ )液1082g、還元剤錯体-1分散物299g、現像促進剤-1分散物5.7g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メルカプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用乳剤-a, b, 1~7を117g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

## 【0244】

## 2) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)1000g、顔料-1分散物272g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19質量%液4200mlにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を27ml、タル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、 $9.1\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40°C (No.1ローター、60rpm) で 5.8 [mPa·s] であった。

## 【0245】

## 3) 乳剤面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチル

アクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス19.0質量%液112g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を30ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で20[mPa·s]であった。

#### 【0246】

##### 4) 乳剤面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1)の2質量%溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤(F-2)の2質量%水溶液を5.4ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で19[mPa·s]であった。

#### 【0247】

##### 4. 塗布試料の作成

###### 4-1. 熱現像感光材料-1-a、1-b、1-1~1-7の作成

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層塗布液-a, b, および1~7

、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料-1-a、1-b、および1-1~1-7を作成した。このとき、画像形成層と中間層は31℃に、保護層第一層は36℃に、保護層第二層は37℃に温度調整した。

画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m<sup>2</sup>) は以下の通りである。

【0248】

ベヘン酸銀A	5. 5 8
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0. 0 3 6
ポリハロゲン化合物-1	0. 1 2
ポリハロゲン化合物-2	0. 3 7
フタラジン化合物-1	0. 1 9
S B R ラテックス	9. 9 8
還元剤錯体-1	1. 4 1
現像促進剤-1	0. 0 2 5
メルカプト化合物-1	0. 0 0 2
メルカプト化合物-2	0. 0 1 2
ハロゲン化銀 (Agとして)	0. 0 9 1

【0249】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続くチーリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で湿度40~60%RHで調湿した後、膜面を70~90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

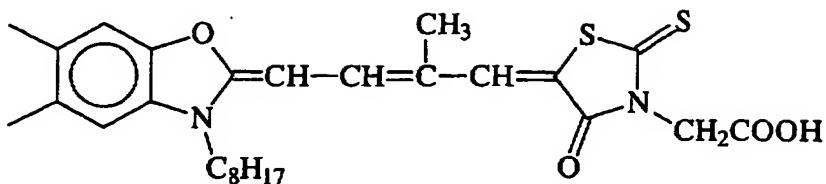
【0250】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

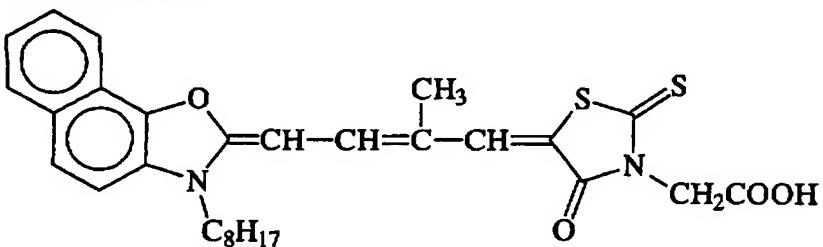
【0251】

【化11】

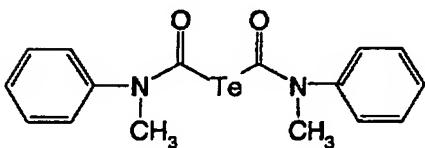
分光增感色素A



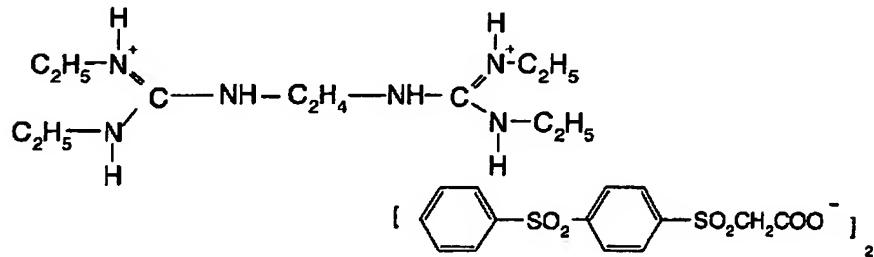
分光增感色素B



テルル増感剤C



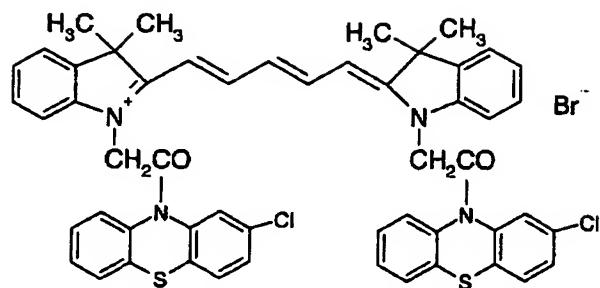
塩基プレカーサー化合物-1



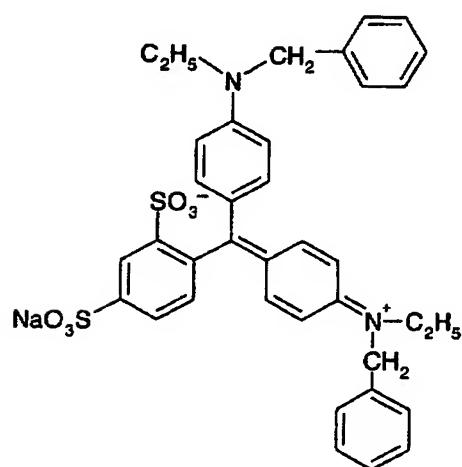
【0252】

【化12】

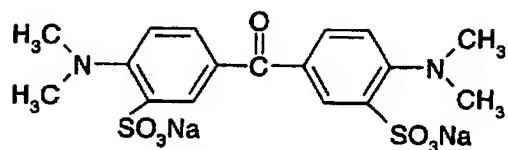
シアニン染料化合物-1



青色染料化合物-1



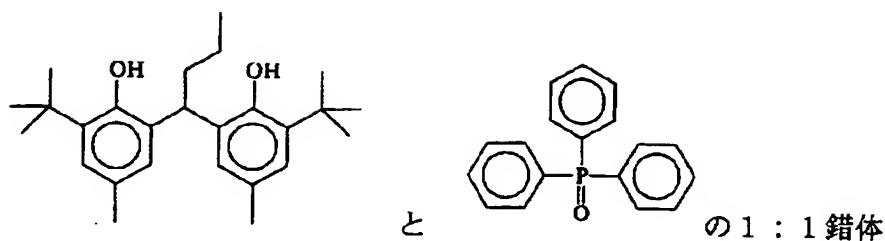
黄色染料化合物-1



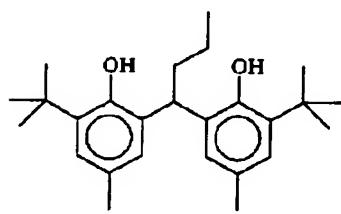
【0253】

【化13】

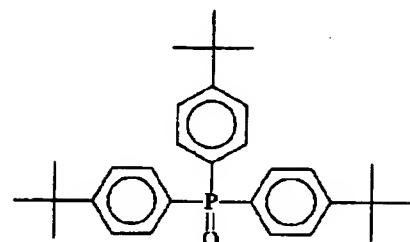
(還元剤錯体-1)



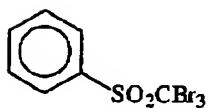
(還元剤-2)



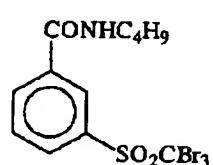
(水素結合性化合物-1)



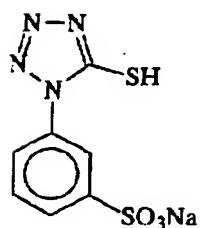
(ポリハロゲン化合物-1)



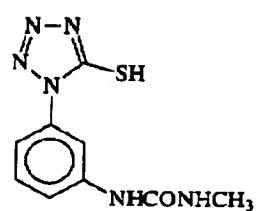
(ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-1)



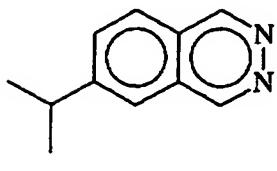
(メルカプト化合物-2)



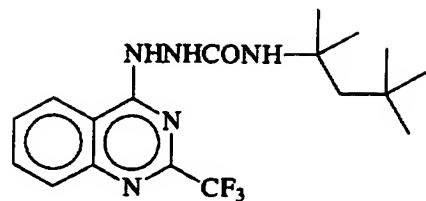
【0254】

【化14】

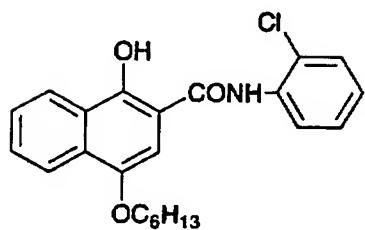
(フタラジン化合物-1)



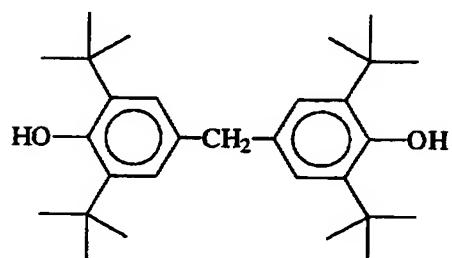
(現像促進剤-1)



(現像促進剤-2)



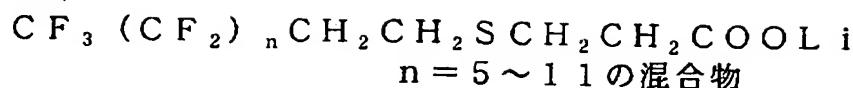
(色調調整剤-1)



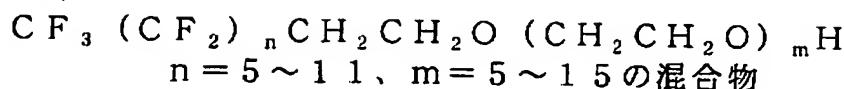
【0255】

## 【化15】

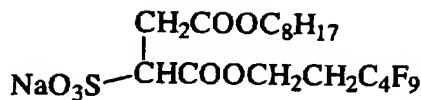
(F-1)



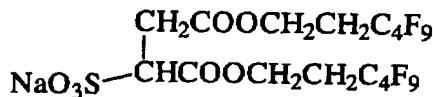
(F-2)



(F-3)



(F-4)



## 【0256】

(写真性能の評価)

得られた試料は半切サイズに切断し、25°C 50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10μ/PE 12μ/アルミ箔9μ/Ny 15μ/カーボン3%を含むポリエチレン50μ  
酸素透過率: 0.02ml/atm·m<sup>2</sup>·25°C·day、水分透過率: 0.10g/atm·m<sup>2</sup>·25°C·day

## 【0257】

試料は富士メディカルドライレーザーイメージヤーFM-DPL（最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載）にて露光・熱現像（112°C - 119°C - 121°C - 121°Cに設定した4枚のパネルヒータで合計24秒）した。

## 【0258】

(濃度測定と特性値)

得られた画像の光学濃度をマクベス濃度計によって測定し、露光量と濃度との関係を示す特性曲線を作成した。

- ・かぶり：未露光部の濃度(D<sub>min</sub>)をかぶりとした。
- ・感度：かぶり+1.0の濃度を得るのに必要な露光量の逆数である。熱現像材料1の感度値を100として、相対値で表した。数値が大きいほど高感度であることを示す。

#### (画像保存性)

熱現像したサンプルを25°C、60%RH、蛍光灯下200ルクスの環境に30日間放置した。熱現像直後と放置後のかぶりの差で画像保存性を評価した。熱現像感光材料の特性として、画像保存性が劣るサンプルが放置日数とともにかぶりが増大していく。かぶりの増大が少ないことが望ましい。

$$\Delta D_{min} = D_{min}(\text{放置後}) - D_{min}(\text{熱現像直後})$$

#### 【0259】

結果を表2に示した。本発明の試料は高感度で、かぶりが少なく、かつプリントアウトしにくい良好な結果を示した。特に、プリントアウトが改良されることは従来知見からは全く予想できない結果であった。

#### 【0260】

#### 【表2】

試料No	ハロゲン化銀乳剤	D <sub>min</sub>	感度	プリントアウト	備考
1-a	比較のハロゲン化銀-a	0.18	100	0.1	比較例
1-b	比較のハロゲン化銀-b	0.17	103	0.08	比較例
1-1	本発明のハロゲン化銀-1	0.16	104	0.05	本発明
1-2	本発明のハロゲン化銀-2	0.16	105	0.04	本発明
1-3	本発明のハロゲン化銀-3	0.16	103	0.05	本発明
1-4	本発明のハロゲン化銀-4	0.16	102	0.04	本発明
1-5	本発明のハロゲン化銀-5	0.16	104	0.06	本発明
1-6	本発明のハロゲン化銀-6	0.16	104	0.04	本発明
1-7	本発明のハロゲン化銀-7	0.16	103	0.03	本発明

#### 【0261】

#### 実施例2

##### (画像形成層塗布液-2a, 2b, 21~27の調製)

上記で得た脂肪酸銀分散物B1000g、水276ml、顔料-1分散物35g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物32g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物46g、フタラ

ジン化合物-1 溶液173g、SBRラテックス( $T_g$ : 17°C)液1082g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用乳剤-a, b, 1~7を140gを添加して良く混合した乳剤層塗布液液-2a, 2b, 21~27を調製し、そのままコティングダイへ送液し、塗布した。

## 【0262】

(熱現像感光材料-2a, 2b, 21~27の作成)

実施例1に対して、画像形成層塗布液-a, b, 1~7を画像形成層塗布液-2a, 2b, 21~27に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物-1を除き、バック面保護層および表面保護層のフッ素系界面活性剤をF-1およびF-2からそれぞれF-3およびF-4に変更した他は実施例1と同様にして熱現像感光材料-2a, 2b, 21~27を作製した。

このときの画像形成層の各化合物の塗布量(g/m<sup>2</sup>)は以下の通りである。

## 【0263】

ベヘン酸銀B	5. 27
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0. 036
ポリハロゲン化合物-1(表1に記載)	0. 17
ポリハロゲン化合物-2(表1に記載)	0. 28
フタラジン化合物-1	0. 18
SBRラテックス	9. 43
還元剤-2(表1に記載)	0. 77
水素結合性化合物-1(表1に記載)	0. 28
現像促進剤-1	0. 019
現像促進剤-2	0. 020
色調調整剤-1	0. 008
メルカプト化合物-2	0. 003
ハロゲン化銀(Agとして)	0. 091

## 【0264】

実施例1と同様にして、但し熱現像時間は合計14秒にした。

得られた結果を表3に示した。

## 【0265】

【表3】

試料No	ハロゲン化銀乳剤	Dmin	感度	プリントアウト	備考
2-a	比較のハロゲン化銀-a	0.19	110	0.12	比較例
2-b	比較のハロゲン化銀-b	0.19	109	0.11	比較例
21	本発明のハロゲン化銀-1	0.18	112	0.08	本発明
22	本発明のハロゲン化銀-2	0.17	113	0.07	本発明
23	本発明のハロゲン化銀-3	0.18	114	0.08	本発明
24	本発明のハロゲン化銀-4	0.17	113	0.07	本発明
25	本発明のハロゲン化銀-5	0.18	114	0.08	本発明
26	本発明のハロゲン化銀-6	0.17	112	0.07	本発明
27	本発明のハロゲン化銀-7	0.16	114	0.06	本発明

## 【0266】

本発明の試料は高感度で、かぶりが少なく、かつプリントアウトしにくい良好な結果を示した。特に、プリントアウトが改良されることは従来知見からは全く予想できない結果であった。

## 【0267】

## 実施例3

実施例1において、Ir以外の金属種として本発明のEm1のCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>Oの代わりにK<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>]、K<sub>4</sub>[Os(CN)<sub>6</sub>]、K<sub>2</sub>[PtBr<sub>4</sub>]および[CoCl<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>]を用いて乳剤31-34を作成した。また、本発明のEm1のコアシェル比を表4のように変えることで乳剤35-38を作成した。これらの乳剤を用いてその他は実施例1と同様にサンプル作成、および性能評価した結果を表5に示した。

## 【0268】

実施例1と同様に、本発明の試料は高感度で、かぶりが少なく、かつプリントアウトしにくい良好な結果を示した。

## 【0269】

【表4】

	コア			シェル			備考
	コア比率(%)	Ir比率(%)	Ir以外の金属	シェル比率(%)	Ir比率(%)	Ir以外の金属	
Em-31	50	90	-	50	10	Ru (100%)	本発明
Em-32	50	90	-	50	10	Os (100%)	本発明
Em-33	50	90	-	50	10	Pt (100%)	本発明
Em-34	50	90	-	50	10	Co (100%)	本発明
Em-35	15	90	-	85	10	Fe (100%)	本発明
Em-36	40	90	-	60	10	Fe (100%)	本発明
Em-37	60	90	-	40	10	Fe (100%)	比較例
Em-38	80	90	-	20	10	Fe (100%)	比較例

【0270】

【表5】

試料No	ハロゲン化銀乳剤	Dmin	感度	プリントアウト	備考
31	Em-31	0.19	110	0.1	比較例
32	Em-32	0.19	109	0.09	比較例
33	Em-33	0.16	110	0.08	本発明
34	Em-34	0.17	112	0.08	本発明
35	Em-35	0.18	111	0.06	本発明
36	Em-36	0.17	112	0.07	本発明
37	Em-37	0.18	112	0.11	本発明
38	Em-38	0.17	112	0.13	本発明

【0271】

## 実施例4

実施例1の乳剤1の処方において、Ir塩およびCu塩はそれぞれコントロールされた速度、および電位を保ちながら添加して乳剤41を作成し（乳剤1と同様の方法）た。一方、乳剤42としてIr塩の全量を予めハロゲン化銀の反応容器に直接添加する方法（「ラッシュ添加」と呼ぶ）で感光性ハロゲン化銀乳剤を作成した。また、乳剤43として、Ir塩とCu塩の両方ともその全量を予めハロゲン化銀の反応容器に直接添加する方法で感光性ハロゲン化銀乳剤を作成した。

これらの乳剤を用いて、その他は実施例1と同様にして、試料41～43を作成し、実施例1と同様に性能を評価した。その結果を表6に示した。

【0272】

## ・性能評価結果

表6に示すように、特にラッシュ添加すると特に本発明の金属の効果が良く発現した。

【0273】

【表6】

試料No	ハロゲン化銀乳剤	D <sub>min</sub>	感度	プリントアウト	備考
41	本発明のハロゲン化銀-41	0.19	110	0.06	本発明
42	本発明のハロゲン化銀-42	0.18	112	0.05	本発明
43	本発明のハロゲン化銀-43	0.17	114	0.04	本発明

【0274】

## 【発明の効果】

本発明の改良された感光性ハロゲン化銀乳剤を用いることにより、高感度でかぶりが少なく、かつプリントアウトの問題が改善された熱現像感光材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、重金属イオンのドープ方法を改良した感光性ハロゲン化銀乳剤を用いることにより、高感度でかぶりが少なく、かつプリントアウトの問題が改善された熱現像感光材料とそれに用いられる感光性ハロゲン化銀の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀がイリジウムとイリジウム以外の周期律表第3族から第10族までの金属を含有し、粒子内の全イリジウム量の90%以上を粒子の50%のコアに含有する事を特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社